

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012553496

WPI Acc No: 1999-359602/199931

XRAM Acc No: C99-106562

XRPX Acc No: N99-267871

**Magnetite particles and method of preparation containing aluminum and silicon throughout, plus at least one other metal bound to the silicon and aluminium on the surface, for photocopier toner and as a black pigment for paint**

Patent Assignee: MITSUI MINING & SMELTING CO (MITG ); MITSUI MINING & SMELTING CO LTD (MITG )

Inventor: HASHIUCHI M; MIWA M; MIYAZONO T

Number of Countries: 027 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 926099	A1	19990630	EP 98124355	A	19981221	199931 B
JP 11189420	A	19990713	JP 97359164	A	19971226	199938
US 6059988	A	20000509	US 98217708	A	19981221	200030
JP 3261088	B2	20020225	JP 97359164	A	19971226	200216
EP 926099	B1	20030326	EP 98124355	A	19981221	200323
DE 69812566	E	20030430	DE 612566	A	19981221	200336
			EP 98124355	A	19981221	

Priority Applications (No Type Date): JP 97359164 A 19971226

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 926099	A1	E	14	C01G-049/08	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
JP 11189420	A		9	C01G-049/00	
US 6059988	A			C01G-049/08	
JP 3261088	B2		8	C01G-049/00	Previous Publ. patent JP 11189420
EP 926099	B1	E		C01G-049/08	
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI NL					
DE 69812566	E			C01G-049/08	Based on patent EP 926099

Abstract (Basic): EP 926099 A1

NOVELTY - Magnetite particles contain aluminum and silicon throughout the particle plus at least one other metal bound to the silicon and aluminum on the particle surface.

DETAILED DESCRIPTION - Magnetite particles contain 0.2-1.2 wt.% of a component comprising aluminum plus silicon with 0.01-0.5 wt.% of the component exposed on the particle surface. An outer shell of the particles is coated with a compound of the Al and Si and one or more metals selected from Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Ti, Ce, W, and Mo. The content of the above metal(s) is graded from an inner shell of the particle to the outer shell, the total content of the metal(s), based on magnetite, being 0.2-4.0 wt%. The particles are made by: oxidizing an aqueous solution of Fe, Al and Si and alkali at pH 7-10; and adding the above metal(s).

USE - This is for use in manufacture of magnetic copier toners and as a black pigment for paint.

ADVANTAGE - The particles have suitable magnetic and physical properties, such as flowability and dispersibility, that are required for excellent thin line reproducibility in electrophotographic imaging. pp; 14 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Particles: The particles have an oil absorption of not more than 200 ml per 100 grams,

resistivity not below  $1 \times 10^4$  Ohm.cm and a moisture absorption at high temperature and humidity of not more than 0.6%. The residual magnetization is not more than 6 emu per gram and agglomeration is not more than 6%.

Preferred Method: Comprises forming an aqueous solution of ferrous, Si and Al components plus 1.0-1.1 equivalents, on Fe, of alkali; oxidizing at pH 7-10; adding further Fe in an amount 0.9-1.2 equivalents, on initial alkali, continuing oxidation at pH 6-10; and adding the metal(s) component.

Title Terms: MAGNETITE; PARTICLE; METHOD; PREPARATION; CONTAIN; ALUMINIUM; SILICON; PLUS; ONE; METAL; BOUND; SILICON; ALUMINIUM; SURFACE; PHOTOCOPY; TONER; BLACK; PIGMENT; PAINT

Derwent Class: E31; E33; G01; G02; G08; L03; P84; S06

International Patent Class (Main): C01G-049/00; C01G-049/08

International Patent Class (Additional): G03G-009/083; H01F-001/11;

H01F-001/34; H01R-001/11

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-P05B; G01-A; G01-A01; G01-A02; G01-A03; G01-A06; G01-A08; G01-A10; G02-A03D; G06-G05; L03-B02B2

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A212 A313 A350 A422 A424 A425 A427 A428 A429 A430 A542 A548 A674  
A758 A940 A980 B114 B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805  
C807 M411 M720 M781 M904 M905 N422 N513 Q332 Q454 Q611 R032  
0003-46901-K 0003-46901-P 0003-46901-U

Generic Compound Numbers: 0003-46901-K; 0003-46901-P; 0003-46901-U

Key Word Indexing Terms:

\*01\* 0003-46901-CL, PRD, USE

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-189420

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 G 49/00

C 0 1 G 49/00

A

E

G 0 3 G 9/083

G 0 3 G 9/08

3 0 1

H 0 1 F 1/34

H 0 1 F 1/34

Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-359164

(22) 出願日

平成9年(1997)12月26日

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 橋内 正親

岡山県玉野市日比6丁目1-1

(72) 発明者 宮園 武志

岡山県玉野市日比6丁目1-1

(72) 発明者 三輪 昌宏

岡山県玉野市日比6丁目1-1

(74) 代理人 弁理士 光石 俊郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 マグネタイト粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 吸油量、電気抵抗、磁気特性、耐環境性等の諸特性をバランス良く向上させた、特に静電複写磁性トナー用材料粉、塗料用黒色顔料粉の用途に主に用いられるマグネタイト粒子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 粒子の中心から表面へ連続的にケイ素成分とアルミニウム成分とを、マグネタイトに対してその存在量をケイ素及びアルミニウムに換算した総量が0.2~1.2wt%含有し、粒子表面にはケイ素成分のケイ素及びアルミニウム成分のアルミニウムに換算した総量が0.01~0.5wt%露出し、かつケイ素成分及びアルミニウム成分と結合したZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分からなる金属化合物によって粒子外殻を被覆した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子の中心から表面へ連続的にケイ素成分とアルミニウム成分とを、マグネタイトに対してその存在量をケイ素及びアルミニウムに換算した総量が0.2～1.2wt%含有し、粒子表面にはケイ素成分のケイ素及びアルミニウム成分のアルミニウムに換算した総量が0.01～0.5wt%露出し、かつケイ素成分及びアルミニウム成分と結合したZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分からなる金属化合物によって粒子外殻を被覆したことを特徴とするマグネタイト粒子。

【請求項2】 請求項1において、マグネタイト粒子の外殻部と内殻部とで、Feに対するZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Ti各成分の濃度が、外殻部の方が高く、かつ、表層部の方が高くなるように勾配をつけ、かつ、粒子全体中のZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Ti各成分の総量が各金属元素に換算してマグネタイト粒子に対して0.2～4.0wt%であることを特徴とするマグネタイト粒子。

【請求項3】 請求項1又は2において、吸油量が20mL/100g以下、電気抵抗が $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以上、高温高湿下で吸湿させた後の含有水分率が0.6%以下であることを特徴とするマグネタイト粒子。

【請求項4】 請求項1又は2において、残留磁化 $\sigma_r$ が6emu/g以下、凝集度が35%以下であることを特徴とするマグネタイト粒子。

【請求項5】 主成分が第一鉄塩である水溶液と、ケイ素成分とアルミニウム成分及び、鉄に対して1.0～1.1当量のアルカリを混合し、pHを7～10に維持して酸化反応を行い、反応の途中で当初のアルカリに対して0.9～1.2当量となる不足の鉄を追加した後、引き続きpH6～10に維持して酸化反応を行い、不足の鉄を追加した以降にZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分を添加し、かつ該金属成分の濃度が粒子外殻部の方が高く、かつ表層部の方が高くなるように調整することを特徴とするマグネタイト粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はマグネタイト粒子に関し、詳しくは粒子中心と表面の双方にケイ素成分とアルミニウム成分と鉄以外の金属元素を含有し、とりわけ粒子表面近傍に分散したケイ素成分やアルミニウム成分と金属元素の量、及び表面に露出したケイ素成分やアルミニウム成分を制御することにより、吸油量、電気抵抗、磁気特性、耐環境性等の諸特性をバランス良く向上させた、特に静電複写磁性トナー用材料粉、塗料用黒色

顔料粉の用途に主に用いられるマグネタイト粒子およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近電子複写機、プリンター等の磁性トナー用材料として、水溶液反応によるマグネタイト粒子が広く利用されている。磁性トナーとしては各種の一般的現像特性が要求されるが、近年、電子写真技術の発達により、特にデジタル技術を用いた複写機、プリンターが急速に発達し、要求特性がより高度になってきた。すなわち、従来の文字以外にもグラフィックや、写真等の出力も要求されており、特にプリンターの中には1インチ当たり1200ドット以上の能力の物も現れ、感光体上の潜像はより精密になってきている。その為、現像での細線再現性の高さが強く要求されている。

【0003】例えば特開平5-72801号公報において、磁性トナーについて開示されている。それによると磁性粉として、抵抗は高く、流動性の良い物が望まれている。

【0004】特開平5-100474号公報において、磁性トナーについて開示されている内容に、磁性酸化鉄は耐環境性の面でいまだ改良すべき点を有していると記載のある様に、トナー製造において種々の特性を満足した上に、更に耐環境性（耐吸湿性）に優れた磁性粉が望まれている。

【0005】特開平7-239571号公報においても同様に磁性粉の耐環境性、特に高温高湿下における問題点がある事を指摘している。

【0006】特開平3-1160号公報にて磁性トナーについて開示されている内容に、多様な環境下において満足させる為には、高抵抗化や低吸湿が必要となる旨が記載されている。又、画像への飛び散りをなくす為には、低保磁力、低残留磁化の物が望まれている。又、トナーには、負荷電性、正荷電性のトナーがあり、又、マグネタイト等を用いた樹脂キャリア等においても、負又は正荷電性のものがある。

【0007】つまり、これらの要求を満足させる為には、通常磁性粉に要求される特性のみならず、特に抵抗、流動性、耐環境性、磁気特性のバランスに優れ、任意に帯電性を調整できる磁性粉を提供する必要がある。従来、マグネタイト粒子において種々の改善が行われてきた。

【0008】例えば特開昭61-155223号公報、特開昭62-278131号公報、特開昭62-24412号公報等においては、ケイ素成分を粒子粉末内部のみに含有したマグネタイト粒子がそれぞれ開示されている。これらの粒子では、画像濃度が改善された画質が得られるものの未だ不十分である。さらに、これらの提案によるマグネタイト粒子は、流動性が悪くしかも、輸送時の振動等により、粉体の充填密度が上がりすぎ、トナー化時の作業性を著しく低下させるという問題がある。

【0009】特開平7-110598号公報には、ケイ素成分を粒子粉末内部に含有し、ケイ素成分とアルミニウム成分とを中和により付着させるマグネタイト粒子が開示されている。上記同様に画像濃度の改善並びに流動性の改善が未だ不十分である。又、表面がケイ素やアルミニウム成分に覆われる為、吸湿による耐環境性に問題がある上、凝集塊の存在が多いという欠点を有する。

【0010】特開平4-170325号公報には、ケイ素成分やアルミニウム成分を粉末内部に含有又は含有しない粉末粒子表面をケイ素やアルミニウムで中和処理を行い、酸化還元にて高い保持力、高い残留磁化の粒子製造方法が開示されている。しかしながら、上記特開平4-170326号公報には、残留磁化と保磁力が低く、電気抵抗が高く、しかも作業性、流動性、分散性及び耐環境性に優れ、目的に応じ任意、帯電調整のできるマグネタイト粒子およびその製造方法を提供するという課題はなく、酸化還元前の中間生成物についても上記と同様の欠点を有する。

【0011】特開平5-213620号公報においては、ケイ素成分を中心と表面部にわけ、残留磁化のバランスよく、流動性も良好であり、抵抗の高いマグネタイト粒子が開示されている。ところが、細線再現性が改善された画質が得られるものの、吸湿により環境安定性に問題がある。

【0012】又、特開平7-267646号公報においては、無水ケイ酸を用いて、耐吸湿性、磁気特性に優れた磁性粉が開示されている。しかし、使用されているケイ素成分が無水ケイ酸であり、粒子生成反応途中から無水ケイ酸を添加するという記載にあるように、マグネタイト粒子内で無水ケイ酸が独立した微粒子として存在する上、粒子中心部にはケイ素成分がないことにより、残留磁化が高く、又、流動性においても未だ不十分である。

【0013】さらに、特開平9-59025号公報においては、ケイ素等を使用し、流動性や黒色度に優れた磁性粉が開示されている。しかし粒子径の割に保磁力が高いため、画像の細線化の改良及び流動性において、未だ不十分である、という問題がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれら従来技術の課題を解決すべくなされたもので、残留磁化と保磁力が低く、電気抵抗が高く、しかも作業性、流動性、分散性及び耐環境性に優れ、目的に応じ任意に帯電調整のできるマグネタイト粒子およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討の結果、マグネタイト粒子の中心にケイ素成分、アルミニウム成分、鉄以外の金属成分を含有するのみならず、粒子の外殻部にケイ素成分、アル

ミニウム成分と結合した、Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分からなる金属化合物によって粒子外殻を被覆させ、かつ粒子表面にケイ素成分とアルミニウム成分の総量を0.01~0.5wt%露出させることで上記目的が達成しうることを知見して本発明に到達した。なお、本発明で外殻部とは、粒子表面より鉄(Fe)を粒子内の全Feに対して、40wt%溶解させたところまでの部分を粒子外殻部とし、そこから中心までを内殻部とする。

【0016】かかる知見に基づく、本発明の〔請求項1〕のマグネタイト粒子の発明は、粒子の中心から表面へ連続的にケイ素成分とアルミニウム成分とを、マグネタイトに対してその存在量をケイ素及びアルミニウムに換算した総量が0.2~1.2wt%含有し、粒子表面にはケイ素成分のケイ素及びアルミニウム成分のアルミニウムに換算した総量が0.01~0.5wt%露出し、かつケイ素成分及びアルミニウム成分と結合したZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分からなる金属化合物によって粒子外殻を被覆したことを特徴とする。なお、以下ケイ素成分量、アルミニウム成分量はケイ素、アルミニウムに換算していることを指す。

【0017】本発明の〔請求項2〕のマグネタイト粒子の発明は、請求項1において、マグネタイト粒子の外殻部と内殻部とでFeに対するZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Ti各成分の濃度が外殻部の方が高くなるように勾配をつけ、かつ、粒子全体中のZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Ti各成分の総量が各金属元素に換算してマグネタイト粒子に対して0.2~4.0wt%であることを特徴とする。

【0018】本発明の〔請求項3〕のマグネタイト粒子の発明は、請求項1又は2において、吸油量が20mL/100g以下、電気抵抗が $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以上、高温高湿下で吸湿させた後の含有水分率が0.6%以下であることを特徴とする。

【0019】本発明の〔請求項4〕のマグネタイト粒子の発明は、請求項1又は2において、残留磁化 $\sigma_r$ が6emu/g以下、凝集度が35%以下であることを特徴とする。

【0020】本発明の〔請求項5〕のマグネタイト粒子製造方法の発明は、主成分が第一鉄塩である水溶液と、ケイ素成分とアルミニウム成分及び、鉄に対して1.0~1.1当量のアルカリを混合し、pHを7~10に維持して酸化反応を行い、反応の途中で当初のアルカリに対して0.9~1.2当量となる不足の鉄を追加した後、引き続きpH6~10に維持して酸化反応を行い、不足の鉄を追加した以降にZn, Mn, Cu, Ni, C

o, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分を添加し、かつ該金属成分の濃度が粒子外殻部の方が高く、かつ表層部の方が高くなるように調整することを特徴とする。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0022】本発明のマグネタイト粒子の発明は、①粒子の中心から表面へ連続的にケイ素成分とアルミニウム成分を、マグネタイトに対してその存在量をケイ素、アルミニウムに換算した総量が0.2～1.2wt%含有し、②粒子表面にはケイ素成分やアルミニウム成分のケイ素、アルミニウムに換算した総量が0.01～0.5wt%露出し、③かつケイ素成分やアルミニウム成分と結合したZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分からなる金属化合物によって粒子外殻を被覆してなるものである。

【0023】本発明のマグネタイト粒子は粒子のケイ素成分やアルミニウム成分が中心から表面へ連続的に含有すること、及び表面にケイ素成分やアルミニウム成分を含有することが必要である。マグネタイト粒子の中心にケイ素やアルミニウムが存在しても、表面にケイ素成分やアルミニウム成分の一部が露出していなければ流動性に劣り、電気抵抗の改善寄与が少なくなる方向となる。又、粒子表面のみにケイ素成分やアルミニウム成分が存在する場合、粒子径の割に残留磁化と保磁力の高いものとなりバランスが悪くなる。又、中心から表面に連続しない場合は、後述する金属成分との結合による効果が劣るものとなる。

【0024】マグネタイト粒子に対する前記ケイ素成分とアルミニウム成分のケイ素、アルミニウムに換算した総量は粒子全体（以下、「総Si, Al量」という。）で0.2～1.2wt%である。これは総Si, Al量が0.2wt%未満の場合では残留磁化、保磁力、流動性において効果が少なく劣るものとなるからである。又、総Si, Al量が1.2wt%を超えた場合では電気抵抗、残留磁化、保磁力、流動性の改善効果は充分に得られるものの、耐環境性、特に吸湿性の高い物となるうえ、経済的でないからである。

【0025】なお、ここでいうケイ素成分やアルミニウム成分と金属成分との化合物とは、金属酸化物又は水酸化物に取り込まれたケイ素成分やアルミニウム成分をもつ複合酸化物をいう。

【0026】又、ここでいう表面露出ケイ素成分やアルミニウム成分とは、下記の分析方法によって得られた値である。すなわち、試料0.900gを秤量し、1N-NaOH溶液25mLを加える。液を攪拌しながら45℃に加温し、粒子表面のケイ素成分やアルミニウム成分を溶解する。未溶解物を濾過した後、溶出液を純水で1

25mLに定量し、溶出液に含まれるケイ素やアルミニウムをプラズマ発光分析（ICP）で定量する。

表面露出ケイ素成分、アルミニウム成分＝{ [溶出液に含まれるケイ素、アルミニウム(g/L) × 125 ÷ 1000] ÷ 0.900(g)} × 100

【0027】なお、マグネタイト粒子全体の総Si, Al量は試料を塩-フッ酸溶液に溶解し、プラズマ発光分析（ICP）で定量する。

【0028】本発明のマグネタイト粒子は上述のようにマグネタイト粒子の中心と表面の双方にケイ素成分やアルミニウム成分が存在することが必要である。

【0029】又、本発明には粒子内にZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分とケイ素成分やアルミニウム成分の複合化合物が粒子外殻部に存在することが必要である。

【0030】さらには、Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Tiは粒子内のその存在量が総量で金属元素に換算して（以下、「金属成分量」とは金属元素に換算したことを指す。）0.2～4.0wt%含有していることが好ましい。これは金属成分の総量が0.2wt%に満たない場合では、粒子外殻のケイ素成分やアルミニウム成分と結合したZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分からなる金属化合物の形成が不十分となり、本発明の目的である、耐環境性、電気抵抗等の改善効果が小さくなるからである。又、総量が4.0wt%を超える場合では、飽和磁化を低下させ、吸油量を高くし、経済的にも好ましくないからである。

【0031】更に好ましくは、粒子内のZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分の分布について、マグネタイト粒子の外殻部と内殻部とでFeに対するZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Ti各成分の濃度を外殻部の方が高くなるように勾配をつけ、かつ、粒子全体中のZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Ti各成分の総量が各金属元素に換算してマグネタイト粒子に対して0.2～4.0wt%であるマグネタイト粒子が好ましい。上記濃度を外殻部の方が高くなるように勾配をつける方法としては、例えば連続的に変化させる方法、pHを調節する方法、段階的に添加する方法等、公知の手法があげられるが、何等限定されるものではない。ただし、粒子生成完了後の表面無機コートなどの方法で粒子表面に酸化物などを固着させる方法では、本発明の効果は十分に得ることができない。

【0032】更に好ましくは、粒子表面よりFeを粒子中の全Feに対して溶解率で20%及び40%溶解させた時のZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Z

r, Sn, Mg, Tiの各成分の存在量の総量が各々の時点での溶解Feに対して $A_{20}$  (原子%)、 $A_{40}$  (原子%)とすると、 $A_{20}$  (原子%)  $>$   $A_{40}$  (原子%)の条件を満たすことである。さらに、好ましくは、 $0.01 \leq (2 \times A_{40} - A_{20}) / A_{20} < 1$ を満たすことである。これは、この条件外では本目的とする特性値に達するために使用する金属成分が多く必要となり経済的でなく、飽和磁化の低下をまねいたり、外殻部のケイ素成分やアルミニウム成分とのバランスにより目的とする流動性と吸湿性のバランスが取りにくくなる方向になるからである。

【0033】又、本発明のマグネタイト粒子は吸油量が、 $20\text{ml}/100\text{g}$ 以下が好ましい。これは、吸油量が $20\text{ml}/100\text{g}$ を超える場合、樹脂との混合分散性が悪くなる恐れがありトナー化後の磁性粉の露出又は、こぼれによる画像特性に影響がでる可能性があるからである。

【0034】又、本発明のマグネタイト粒子は電気抵抗が $1 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ 以上が好ましい。これは、 $1 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ 以下の場合トナーが必要とする帯電量を保持する事が困難な方向にあり画像濃度低下等のトナー特性に影響を及ぼす可能性があるからである。

【0035】又、本発明のマグネタイト粒子は、高温高湿下で吸湿させた後の含有水分率が0.6%以下である事が好ましい。これは、0.6%を超える場合、環境性、特に高湿度下における長期放置等において帯電特性の劣化を生じるおそれがあるからである。

【0036】ここでいう高温高湿下の吸湿、及び含有水分率とは、 $35^\circ\text{C}$ 、湿度85%で3日間、吸湿させた後、カールフィッシャー法にて $150^\circ\text{C}$ における水分率を測定した値の事をいう。

【0037】すなわち、粒子の中心から表面に連続的にケイ素成分とアルミニウム成分を存在させ、かつケイ素成分やアルミニウム成分を表面に露出させ、かつ金属成分を含有させる事、更に好ましくは、ケイ素成分やアルミニウム成分及び金属成分をマグネタイト粒子のより外側に偏らせて存在させることで、より少量のケイ素成分やアルミニウム成分、金属成分で本発明の課題を達成できる事を本願出願人等は見出した。

【0038】なぜ、本発明のマグネタイト粒子が本目的を達成したのかについての原因は定かではないが、ケイ素成分やアルミニウム成分とZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分と結合した化合物が、粒子外殻を均一に被覆したためと推測する。すなわち、この金属化合物形成のため、本発明のケイ素成分やアルミニウム成分は非常に微細な粒子となり、それが故に、マグネタイト粒子の成長につれて母体粒子内に円滑に、かつ、均一に取り込まれ、更には表面に薄く均一なケイ素成分やアルミニウム成分が露出することになり少

量の表面露出ケイ素成分やアルミニウム成分においても流動性が十分だされ、更にはその相乗効果により、電気抵抗が高く、耐環境性に優れた粒子表面の平滑なマグネタイト粒子が得られたものと推察できる。

【0039】又、本発明のマグネタイト粒子は、粒子径に対し磁気特性のバランスの良い、とりわけ残留磁化、及び保磁力の低い物であることに加え、粒子表面をケイ素成分やアルミニウム成分並びにFe以外の金属成分の存在濃度が高い為、磁気凝集の低下により、更に、流動性、及び分散性に寄与しているものと思われる。

【0040】次に、本発明の好ましい製造方法を説明する。

【0041】先づ、主成分が第一鉄塩である水溶液と、ケイ素成分とアルミニウム成分、及び、鉄に対して1.0~1.1当量のアルカリを混合する。ここに用いられる第一鉄塩としては硫酸第一鉄が好ましい。又、ケイ素成分としては、ケイ酸化合物から調整された含水ケイ酸コロイドを含む溶液が好ましい。例えば、ケイ酸ソーダ等の使用により生成粒子中にケイ酸化合物(含水化合物を含む。)を生じせしめる事ができる。アルミニウム成分も同様に、例えばアルミン酸ソーダ、硫酸アルミニウム等の使用により、生成粒子中にアルミン酸化合物(含水化合物を含む)を生じせしめる事ができる。

【0042】この混合液に酸素含有ガス、望ましくは空気を吹き込み、 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 90^\circ\text{C}$ で、酸化反応を行い、種晶を生成させる。この酸化反応量の制御は、反応中に未反応の水酸化第一鉄の分析と通気酸素含有ガス量を調節して行う。この酸化反応においては、pHを7~10、好ましくはpH7~9に維持することが肝要である。

【0043】この酸化反応の途中で、種晶生成量が全酸化量の1~30%、好ましくは5~25%となったときに、当初のアルカリに対して0.9~1.2当量、好ましくは1.05~1.15当量となる不足の鉄を追加する。ここで用いられる鉄としては、硫酸第一鉄等の第一鉄塩溶液が望ましい。

【0044】さらに、pH6~10、好ましくはpH6~9に維持しながら酸化反応を維持し、粒子を成長させる。この間、すなわち不足の鉄を追加してから反応が完結するまでの間に、Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Zr, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分を含有する水溶液を反応系に添加する。

【0045】この際、添加される金属元素は水溶液であっても、水酸化物の状態であってもかまわない。又、2種以上の成分を添加する場合、2種別々に添加しても、2種混合したものを添加してもかまわない。

【0046】そして反応終了後、常法により洗浄、戸過、乾燥、粉碎し、マグネタイトを得る。

【0047】本発明では、上述の様に酸化反応中のpH



を6~10好ましくはpHを6~9に調整することが好ましい。これは、酸化反応時のpHを9より高くすると、ケイ素成分やアルミニウム成分がマグネタイト粒子中心に取り込まれやすくなり、その結果、粒子外殻及び表面露出のケイ素成分、アルミニウム成分の存在量が不十分となるからである。又、金属成分と結合した化合物の形成において不十分となるからである。又、逆の場合は中心に取り込まれにくく表面に析出するからである。

【0048】本発明者等が酸化反応途中の粒子形状について観察した結果では、最初の反応で生成する種晶は不定形ではあるが粒度分布の狭い粒子の生成が認められる。その後、後半の中性域、弱アルカリ域(pH6~10)での反応で徐々に擬球状に変化していく。

【0049】

【実施例】以下実施例について説明する。

【0050】【実施例1】  $\text{Fe}^{2+}$  1.8mol/Lを含む硫酸第一鉄水溶液70Lと、Si品位13.4%のケイ酸ソーダ546g、Al品位4.2%の硫酸アルミニウム1767g、水酸化ナトリウム10.6kgを混合し、全量を140Lとし、温度を90℃に維持しながら20L/minの空気を吹き込み、当初の水酸化第一鉄に対して、20%消費された時点で種晶生成を確認した。次いで、上記種晶粒子を含む水酸化鉄スラリーに反応当初に用いたものと同濃度の硫酸第一鉄水溶液10Lを加え、全量を150Lとし、充分均一に混合されたのを確認してからpH6~9、温度90℃にて、20L/minの空気を吹き込み酸化反応を進行した。途中、未反応の水酸化第一鉄濃度を調べながら、反応の進行率を調べ、その進行率が反応当初に対して45%進行した時点で0.1mol/Lの硫酸ニッケル水溶液10Lを約100分間かけて、酸化反応継続中のマグネタイトを含んだ水酸化第一鉄スラリーに添加し、pHを6~9に維持して酸化反応を完結した。反応が終了したマグネタイトスラリーは、常法により洗浄、汙過、乾燥、粉碎した。こうして得られたマグネタイトは、Si量が0.6wt%、Al量が0.6wt%となり、総Si、Al量が1.2wt%、表面露出Si量が0.13wt%、表面露出Al量が0.17wt%、表面露出Si、Al総量が0.30wt%及びNi総量が0.5wt%であった。

【0051】このようにして得られたマグネタイトを、前記記載の $\text{A}_{20}$ 原子%、 $\text{A}_{40}$ 原子%、粒径、磁気特性、電気抵抗、凝集度、高温高湿での吸湿後の含有水分率、吸油量及び帯電量を測定し、結果を「表1」に示す。

【0052】測定方法

① 粒径…透過型電子顕微鏡写真(倍率30000倍)より写真上の粒子径を測定し、その平均値をもって粒径とした。

② 磁気特性…東英工業製、振動試料型磁力計「VSM-P7型」(商品名)を用いて、印加磁場10kOeで

測定した。

③ 電気抵抗…試料10gをホルダーに入れ600kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて25mmφの錠剤型に成形後、電極を取り付け150kg/cm<sup>2</sup>の加圧状態で測定する。測定に使用した試料の厚さ、及び断面積と抵抗値から算出して、マグネタイト粒子の電気抵抗値を求めた。

④ 高温高湿で吸湿後の含有水分率(カールフィッシャー法)…乾燥機で150℃であらかじめ乾燥させたものを、高温高湿機(TABAI ESPEC CORP製「LHL-111」(商品名))を使用し、35℃、85%RHで3日間吸湿させたものを、Mitsubishi Chemical Ltd 製「WATER VAPO RIZER VA-05」(商品名)にて150℃でマグネタイト粒子中の水分を蒸発させ、MITSUBISHI KASEI Corporation製「MOISTUR METER CA-03」(商品名)にて検出し、マグネタイト粒子中の含有水分率を測定した。

⑤ 吸油量…JIS K 5101によって測定した。

⑥  $\text{A}_{20}$ 原子%、 $\text{A}_{40}$ 原子%…試料25gを1N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中に加え、60℃にて徐々に溶解し、その溶解過程で溶解液を各20mL採取し、メンブランフィルターで不溶解分を汙別した後、溶解分をプラズマ発光分析(ICP)で定量した。鉄が40%、20%溶解した時点での添加した金属成分の合計量を、溶解した鉄に対する存在率とした。

⑦ 凝集度…Hosokawa Micron 製「Powder Tester Type PT-E」(商品名)を用いて、振動時間65secにて測定した。測定結果を所定の計算式にて計算し、凝集度を求めた。そして、凝集度35%未満を低とし、35%以上を高とした。

⑧ 帯電量…鉄粉キャリアを用いてブローオフ方式により求めた。

【0053】【実施例2】 Si量を0.3wt%、Al量を0.2wt%、表面露出Si、Al総量を0.14wt%及び金属総量を4.0wt%となるように調整し、反応途中に添加する金属の種類をZn、Co、Ni、Mg、Ti、Mnとし、不足の鉄追加後の反応pHをpH6~10と変化させた以外は、実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0054】【実施例3】 Si量を0.8wt%、Al量を0.1wt%、表面露出Si、Al総量を0.41wt%及び金属総量を3.0wt%となるように調整し、反応途中に添加する金属の種類をZn、Mn、Cuとし、不足の鉄追加後の反応pHをpH6~8と変化させた以外は、実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0055】【実施例4】 Si量を0.1wt%、Al量を0.4wt%、表面露出Si、Al総量を0.10wt%及び金属総量を1.4wt%となるように調整し、反応途中に添加する金属の種類をZn、Mn、Zrとした以外は実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。



【0056】【実施例5】 Si量を0.2wt%、Al量を0.1wt%、表面露出Si、Al総量を0.04wt%及び金属総量を2.6wt%となるように調整し、反応途中に添加する金属の種類をZn、Mn、Cu、Niとした以外は実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0057】【実施例6】 Si量を0.1wt%、Al量を0.8wt%、表面露出Si、Al総量を0.02wt%及び金属総量を0.3wt%となるように調整し、反応途中に添加する金属の種類をCoとし、不足の鉄追加後の反応pHをpH6~9と変化させた以外は、実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0058】【実施例7】 Si量を0.01wt%、Al量を0.99wt%、表面露出Si、Al総量を0.30wt%及び金属総量を1.9wt%となるように調整し、反応途中に添加する金属の種類をCr、Zr、Sn、Cuとし、不足の鉄追加後の反応pHをpH6~9と変化させた以外は、実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0059】【比較例1】 粒子内の金属成分の勾配を変化させた以外は実施例4と同様の操作により、マグネ

タイトを得た。

【0060】【比較例2】 金属を添加せず、Si量を1.2wt%、Al量を0.6wt%、表面露出量を0.73wt%とした以外は実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0061】【比較例3】 Si量を0.4wt%、Al量を0.2wt%とし、金属総量を2.9wt%とし、表面露出量を零とし、反応途中に添加する金属の種類をZn、Mn、Niとし、不足の鉄追加後の反応pHをpH10~11と変化させた以外は、実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0062】【比較例4】 金属総量を5.5wt%とした以外は実施例2と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0063】【比較例5】 SiやAlを添加せず、金属総量1.9wt%とし、反応途中に添加する金属の種類をZn、Mn、Zrとした以外は実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0064】以上の結果を「表1」に示す。

【0065】

【表1】

	焼成温度 °C	添加金属種類	総Si. Al量 重量%	表面露出Si. Al量 重量%	金属総量 重量%	A <sub>10</sub> 原子%	A <sub>10</sub> 原子%	粒径 μm	σ <sub>1</sub> emu/g	σ <sub>2</sub> emu/g	Hc Oe	電気抵抗 Ωcm	吸油量 ml/10g	水分率 重量%	凝集度	帯電量 μC/g
実施例1	6-9	Ni	1.2	0.30	0.5	1.7	1.4	0.27	80.0	3.3	45	3.4×10 <sup>5</sup>	20	0.48	低	-4
実施例2	6-10	Zn, Co, Ni, Mg, Ti, Mn	0.5	0.14	4.0	18.2	13.3	0.20	83.7	4.7	54	5.3×10 <sup>5</sup>	18	0.38	低	-19
実施例3	6-8	Zn, Mn, Cu	0.9	0.41	3.0	17.3	10.1	0.3	81.1	3.0	40	3.1×10 <sup>5</sup>	19	0.54	低	-62
実施例4	6-9	Zn, Mn, Zr	0.5	0.10	1.4	6.1	4.1	0.31	84.2	3.8	49	2.4×10 <sup>5</sup>	17	0.33	低	+8
実施例5	6-9	Zn, Mn, Cu, Ni	0.3	0.04	2.6	15.6	8.9	0.18	85.5	5.6	63	5.0×10 <sup>4</sup>	17	0.35	低	-16
実施例6	6-9	Co	0.9	0.02	0.3	2.1	1.1	0.24	81.9	4.7	53	8.1×10 <sup>4</sup>	20	0.34	低	+15
実施例7	6-9	Cr, Zr, Sn, Cu	1.0	0.30	1.9	5.6	4.5	0.32	80.9	4.2	55	5.6×10 <sup>4</sup>	20	0.39	低	+29
比較例1	6-9	Zn, Mn, Zr	0.5	0.10	1.4	2.4	4.1	0.33	83.3	4.0	48	8.6×10 <sup>3</sup>	21	0.45	高	+6
比較例2	6-9	-	1.8	0.73	-	-	-	0.21	75.2	4.1	53	6.7×10 <sup>4</sup>	27	1.06	低	-42
比較例3	10-11	Zn, Mn, Ni	0.6	0.00	2.9	8.1	7.3	0.30	80.5	5.9	60	1.9×10 <sup>4</sup>	18	0.30	高	-10
比較例4	6-10	Zn, Co, Ni, Cu, Ti, Mn	0.5	0.14	5.5	27.1	17.7	0.21	74.5	4.6	57	3.3×10 <sup>4</sup>	23	0.75	高	-17
比較例5	6-9	Zn, Mn, Zr	-	-	1.9	6.6	5.3	0.23	85.5	7.5	67	2.8×10 <sup>4</sup>	19	0.45	高	-8

\* A<sub>10</sub>, A<sub>10</sub>は各々の割合まで溶解したFe量に対する金属成分総量存在率 原子%

【0066】「表1」の結果に示されるように、本発明によって得られた実施例1～7のマグネタイト粒子は、電気抵抗、残留磁化、吸油量、含有水分率及び凝集度のいずれの特性も良好であった。又、帯電量も一側から十側まで調整可能であった。

【0067】これに対して、比較例1のマグネタイト粒子は、粒子表面に金属成分が少ないため、電気抵抗及び凝集度が共に劣る粒子となった。

【0068】又、比較例2のマグネタイト粒子は、総S

i, Al量の存在量も多く、又、粒子表面にSiとAlが多く露出しているため、電気抵抗及び凝集度は良好なもの、吸油量及び含有水分率が共に高い粒子となった。

【0069】これに対して、粒子中心にはケイ素成分とアルミニウム成分を含有するものの、表面には全く存在しない比較例3においては、吸油量及び含有水分率は良好なもの、粒子表面にケイ素成分やアルミニウム成分がないことにより、添加量の割に電気抵抗が低く、そし

て凝集度が高く、流動性に劣るものとなった。

【0070】又、金属量の多い比較例4については、電気抵抗は十分に改良されているが、吸油量、含有水分率及び凝集度が共に高く、かつ、飽和磁化の低下を招いた。

【0071】又、更には、粒子中心にケイ素成分やアルミニウム成分を含有しない比較例5においては、粒子中心にケイ素が含有されていないために、残留磁化が粒子径の割に高く、かつ電気抵抗が低く、流動性に劣るものとなった。

【0072】

【発明の効果】以上のことより、本発明によるマグネタイト粒子は、ケイ素成分とアルミニウム成分が粒子中心から表面まで連続的に存在し、かつ、粒子表面をケイ素成分やアルミニウム成分と結合した請求項記載の金属成分が被覆することにより、吸油量が低く、電気抵抗が高く、磁気特性、耐環境性、流動性に優れており、目的に応じ任意に帯電量も調整可能なことにより、静電複写磁性トナー用、樹脂キャリア用として好適である。

